

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 41 41 940 C 2

⑳ Aktenzeichen: P 41 41 940.5-45
㉑ Anmeldetag: 19. 12. 91
㉒ Offenlegungstag: 24. 6. 93
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 23. 12. 93

⑥1 Int. Cl. 5:
F 42 D 5/04
C 06 B 25/00
A 62 D 3/00
C 06 B 25/08
C 06 B 25/34
C 06 B 21/00
C 12 P 1/04

BEST AVAILABLE COPY

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:
Deutsche Aerospace AG, 80804 München, DE

㉕ Erfinder:
Knackmuss, Hans-Joachim, Prof. Dr., 7250 Leonberg,
DE; Rosendorfer, Theo, Dipl.-Chem., 8897
Grimolzhausen, DE; Ecker, Sabine, Dipl.-Biol., 7000
Stuttgart, DE; Haug, Wolfgang, Dipl.-Biol., 7000
Stuttgart, DE

㉖ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

CA 81(1974):60631p;
CA 89(1978):125844x;
CA 97(1982):86308u;
CA 110(1989):189598g;
CA 112(1990):164588e;

㉗ Verfahren zum Entsorgen von Explosivstoffen

WITH
TRANSLATION
ATTACHED

РОССИЙСКАЯ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ
ПАТЕНТНАЯ
БИБЛИОТЕКА

DE 41 41 940 C 2

DE 41 41 940 C 2

be Festbett geleitet. Die Verweilzeit (ca. 70–80 h) im Reaktor wird so eingestellt, daß das gesamte im zufließenden Medium vorhandene TNT reduziert wird.

2. Aerobe Behandlung von TAT

Die aerobe Reaktionsstufe besteht aus einem intensiv belüfteten Reaktor. Der Reaktor ist als Chemostat und Rührkessel ausgelegt und weist einen z. B. von oben angetriebenen Blattrührer auf. Das aus dem anaeroben Festbett austretende, TAT und Gärprodukte enthaltende Reaktionsgemisch wird direkt dem aeroben Reaktor zugeführt. Um der Biologie in dem aeroben Reaktor ausreichend Kohlenstoff- und Energiequellen zur Verfügung zu stellen, wird dem Reaktionsgemisch vor dem Eintritt in den aeroben Reaktor Glukose (bzw. eine entsprechende Kohlenhydratquelle) in dem Maße zugefügt, daß eine Konzentration von ca. 5 mmol/l bezüglich Glukose erreicht wird. Zur Etablierung einer aeroben Mikroflora wird mit belebtem Schlamm (oder anaerob gezüchteten Populationen) beimpft. Da sich das Medium durch die im anaeroben Reaktor entstehenden Gärprodukte ansäuert (auf pH-Werte um ca. 5), wird der Zulauf der Blasensäule durch Titration mit NaOH auf ca. pH 7 eingestellt.

Biologische Aktivitäten in den Reaktoren

Die Biologie im anaeroben Reaktor setzt das zugeführte TNT vollständig um. Bei einer Konzentration von ca. 0,5 mmol/l TNT beträgt die Umsatzgeschwindigkeit unter den beschriebenen Bedingungen ca. 200 mg TNT/h · l. Hierbei wird die gesamte im Medium vorhandene Glukose vergoren. Das Reaktionsprodukt des TNT, das Triaminotoluol, wird in dem aeroben Reaktor nahezu vollständig eliminiert (Restkonzentration < 0,014 mmol/l, im fortschreitenden Betrieb weiter abnehmend).

An dieser Stelle sei nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur für TNT, sondern für alle Explosivstoffe eignet, welche eine gewisse Löslichkeit in Wasser aufweisen und durch kombiniert anaerob/reduktiven und aerob/oxidativen Angriff zumindest weitgehend abbaubar sind. Darunter fallen auch aliphatische Nitramine, wie z. B. Hexogen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entsorgen von Explosivstoffen, insbesondere von TNT, dadurch gekennzeichnet, daß die Explosivstoffe in wäßriger Lösung auf mikrobiologischem Weg mit Hilfe von unter bestimmten Bedingungen selektionierten Bakterienpopulationen abgebaut werden, und daß der Abbau zweistufig erfolgt, wobei die Explosivstoffe in einer ersten, anaeroben Stufe in Gegenwart von leicht vergärbaren Substanzen reduziert werden, und die dabei entstehenden Zwischenprodukte in einer zweiten, aeroben Stufe vollständig oder nahezu vollständig eliminiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das TNT in der ersten, anaeroben Stufe in einer Lösung von 0,3–0,5 mmol/l oder in Suspension (entspricht 2 mmol/l) in einem wäßrigen Mineralmedium in Gegenwart von Glukose und/oder anderer leicht vergärbare C-Quellen in einem Festbettreaktor kontinuierlich zu TAT (Tri-

minotoluol) reduziert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zusammen mit Gärprodukten aus der anaeroben Stufe austretende TAT der zweiten, aeroben Stufe zugeführt und dort in einem intensiv belüfteten Reaktor vollständig oder nahezu vollständig eliminiert wird, wobei der Reaktor der aeroben Stufe als Chemostat und Rührkessel ausgeführt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem aus der anaeroben Stufe austretenden, angesäuerten Reaktionsgemisch aus TAT und Gärprodukten vor dem Eintritt in die aerobe Stufe Glukose und/oder andere C-Quellen in solcher Menge zugegeben werden, daß eine Konzentration von ca. 5 mmol/l bezüglich Glukose erreicht wird, und daß der pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Titration mit NaOH etwa auf 7 eingestellt wird.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entsorgen von Explosivstoffen, wie z. B. Hexogen, insbesondere zum Entsorgen von TNT.

Derzeit muß das Entsorgen von Explosivstoffen, wobei hier unter Explosivstoffen alle in der Anlage 1 des deutschen Sprengstoffgesetzes aufgeführten Stoffe sowohl einzeln als auch in Kombination untereinander mit oder ohne inerten Zusätzen gemeint sind, gemäß Richtlinie 5 der Unfallverhütungsvorschrift durch Verbrennen erfolgen. Auch wenn dies in Zukunft nicht wie bisher durch offenes Verbrennen, bei dem alle entstehenden Schadgase in die Atmosphäre abgegeben werden, geschieht, sondern in geschlossenen Anlagen durchgeführt wird, in denen die entstehenden Abgase einer Abgaswäsche zugeführt werden, so ist diese Abgaswäsche auch nach dem derzeitigen Stand der Technik noch mit dem hohen Risiko einer Schadstoffemission verbunden. Dazu kommt, daß der Verbrennungsvorgang an sich ein gefährlicher Arbeitsschritt ist, der leicht in unkontrollierbar heftige Reaktionen übergehen kann. Das Verbrennen von Explosivstoff ist deshalb ein Vorgang, der nur unter entsprechenden Sicherheitsmaßnahmen (Sicherheitsabstände, Schutzwälle, Betrieb unter Fernbedienung etc.) durchgeführt werden darf.

In verschiedenen Bänden der Zeitschrift "Chemical Abstracts" sind Zusammenfassungen von Aufsätzen enthalten, welche den mikrobiellen Abbau von Nitroaromaten, insbesondere von TNT, zum Gegenstand haben. Im einzelnen handelt es sich um folgende Literaturstellen:

Band 81 (1974): 60 631 p
Band 89 (1978): 125 844 x
Band 97 (1982): 86 308 u
Band 110 (1989): 198 598 g
Band 112 (1990): 164 588 e

Die beschriebenen Verfahren sind einstufig und lassen weder hinsichtlich der Abbaurate noch hinsichtlich der Abbaugeschwindigkeit Ergebnisse erwarten, welche eine unter technisch/wirtschaftlichen Aspekten sinnvolle Anwendung rechtfertigen würden.

Demgegenüber besteht die Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren zum Entsorgen von Explosivstoffen anzugeben, welches bei wirtschaftlicher Arbeitsweise die Abgabe von Schadstoffen an die Umwelt zumindest weitestgehend verhindert und welches eine relativ sichere und unproblematische Handhabung der Explosivstoffe im Verfahrensablauf ermöglicht.

Diese Aufgabe wird durch die im Patentanspruch 1 gekennzeichneten Merkmale gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Entsorgen von Explosivstoffen umgeht die am Beispiel der Verbrennung beschriebenen Probleme in grundsätzlicher Weise, indem der Explosivstoff in wäßrigem Medium mikrobiell eliminiert wird. Für ein derartiges Verfahren genügt die, wenn auch geringe aber doch deutlich vorhandene Löslichkeit der organischen Explosivstoffe in Wasser. Z. B. beträgt die Löslichkeit von TNT etwa 0,5 mmol/l in Wasser. Ein weiterer großer Vorteil bei diesem Verfahren ist, daß Explosivstoffe, wenn sie in Wasser suspendiert sind, ab einer Konzentration unter etwa 30–35% nicht mehr initiiert werden können, bzw. eine Detonation nicht mehr weiter leiten. Sie haben dann praktisch ihren Explosivstoffcharakter verloren, wodurch die Sicherheitsvorkehrungen bei der Handhabung eines derartigen Sprengstoffwasserschlamms wesentlich vereinfacht werden.

Die Elimination der Explosivstoffe ist in zwei Stufen vorgesehen. In der ersten, anaeroben Stufe werden die Explosivstoffe in Gegenwart von leicht vergärbaren Substanzen reduziert, in der zweiten, aeroben Stufe werden die dabei entstehenden Zwischenprodukte eliminiert, wodurch ein schneller, vollständiger Abbau erst möglich wird.

Die Unteransprüche 2 bis 4 enthalten Verfahrensausgestaltungen, welche speziell den Abbau von TNT betreffen.

Der mikrobielle Abbau eines Explosivstoffes sei im folgenden beispielhaft am Abbau des Trinitrotoluols (TNT) beschrieben.

In Abwesenheit von O₂ und in Gegenwart von leicht vergärbaren Substraten, wie Glukose oder anderen C-Quellen, werden Nitroaromaten und insbesondere Polynitrokörper, wie das TNT, hydrierend angegriffen. Bei genügend niedrigem Potential < –100 mV werden alle drei Nitrogruppen reduziert, so daß Triaminotoluol (TAT) entsteht. Dieses ist aufgrund seiner nukleophilen (reduzierenden) Eigenschaft leicht oxidativ angreifbar und damit anschließend dem aeroben mikrobiellen Angriff zugänglich.

1. Anaerobe Behandlung von TNT

Eine TNT-Lösung von 0,3–0,5 mmol/l (dies entspricht der Löslichkeit in H₂O) in einem Mineralmedium wird in Gegenwart von Glukose oder anderer leicht vergärbarer C-Quellen kontinuierlich in einem anaeroben Festbett vollständig zu TAT reduziert.

Beispielhafte Zusammensetzung des Mineralmediums (g/l)

Na ₂ HPO ₄ · 2 H ₂ O	7,1
KH ₂ PO ₄	1,4
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	1,0
Eisen-III-Citrat	0,02
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	0,1
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,13

1 ml Spurenelementlösung nach Pfennig

Kohlenstoff- und Energiequelle

Glukose, bei großtechnischer Anwendung entsprechend billige zucker- oder kohlenhydrathaltige Abfallstoffe.

Aufbau und Besiedelung des Festbettes

Eine Packung (z. B. Sinterglasfüllkörper, Partikeldurchmesser 3–5 mm, Porengröße 60–300 µm, Porosität ca. 60%, Oberfläche 74 m²/l) wird mit Mineralmedium + Glukose (wie oben beschrieben) von unten nach oben durchströmt (0,14 µl/(cm² · h)) und mit einer aus Flußsediment oder Faulschlamm entwickelten anaeroben Kultur beimpft. Nach ca. vier Tagen setzt eine lebhafte Vergärung der Glukose und eine Besiedelung des inerten Trägers ein.

Beaufschlagung des Festbettes mit TNT

Beginnend mit niedriger Konzentration (0,2 mmol/l) werden steigende Konzentrationen von TNT (bis 0,5 mmol/l entspricht gesättigter Lösung) dem Nährmedium beigemischt und kontinuierlich durch das anaero-

(19) Federal Republic
of Germany



German
Patent Office

(12) Patent

(10) DE 41 41 940 C 2

(21) Appl. No.: P 41 41 940.5-45
(22) Appl. Date: 18-Dec-1991
(43) Laid-Open Date: 24-June-1993
(46) Publ. Date: 23-Dec-1993

(51) Int Cl.⁵:

F 42 D 5/04
C 06 B 25/00
A 62 D 3/00
C 06 B 25/08
C 06 B 25/34
C 06 B 21/00
C 12 P 1/04

An Opposition may be entered within 3 months of the Publication of the Grant

(73) Patent Holder:

Deutsche Aerospace AG, 80804 Munich,
DE

(72) Inventor:

Knackmuss, Hans-Joachim, Prof., 7250
Leonburg, DE; Rosendorfer, Theo, cert.
chemist, 8897 Grimmelshausen, DE; Ecker,
Sabine, cert. biologist, 7000 Stuttgart, DE;
Haug, Wolfgang, cert. biologist, 7000 Stuttgart,
DE

(56) Printed Publications Considered for
Evaluation of Patentability:

CA 81 (1974): 60631p;
CA 89 (1978): 125844x;
CA 97 (1982): 86308u;
CA 110 (1989): 189598g;
CA 112 (1980): 164588e;

(54) Process for disposal of explosive substances

[Stamp in Russian]

Description

The invention relates to a process for disposal of explosive substances, such as hexogens for example, and in particular to the disposal of TNT.

Currently, the disposal of explosive substances – in this context, explosive substances are defined as all substances listed in Appendix 1 of the German Explosives Law, individually as well as in combination with one another, with or without inert additives – must be carried out by means of incineration in accordance with Guideline 5 of the German accident prevention regulations. Even though in the future, unlike today, this form of disposal will not take place by means of an open incineration, in which case all resulting noxious gases are discharged into the atmosphere, but rather will be carried out in sealed systems, in which the resulting waste gases are subjected to a waste gas wash, this waste gas wash, even based on the current state of the art, is still associated with a high risk of pollutant emission. In addition, it must be taken into consideration that the incineration process itself represents a dangerous process, which can easily convert into uncontrolled violent reactions. Consequently, the incineration of explosive substances is a process, which may be carried out only by utilizing suitable safety measures (safe distances, protective walls, operated by remote control, etc.)

Several volumes of the journal "Chemical Abstracts" contain summaries of contributions focused on the subject of the microbial degradation of nitroaromatic compounds, in particular TNT. Specifically, this is in reference to the following literature citations:

Volume 81 (1974): 60631p

Volume 89 (1978): 125844x

Volume 97 (1982): 86308u

Volume 110 (1989): 198598g

Volume 112 (1990): 164588e

The processes described are single-stage processes, and neither with respect to the degree of degradation nor the rate of degradation results from these processes can be reflected, which would justify a reasonable application based on technical and economic considerations.

On the other hand, the task of the invention is to describe a process for the disposal of explosive substances, which, operating economically, reduces as much as possible the emission of noxious substances into the environment, and which allows for a relatively safe and non-problematic handling of the explosive substances throughout the process.

This task is realized by means of the characteristics of Claim 1.

The process according to the invention for the disposal of explosive substances fundamentally circumvents the problems described with the help of the example of an incineration, by means of the explosive substance undergoing a microbial elimination in an aqueous medium. The slight, but clearly present solubility of organic explosive substances in water is sufficient for such a process. For example, the solubility of TNT in

water is approx. 0.5 mmol/l. Another significant advantage of this process is that explosive substances, once suspended in water, can no longer be initiated, or can no longer propagate a detonation starting with a concentration below about 30-35%. From this point on, they have lost their explosives characteristics for all practical purposes, which considerably simplifies the safety measures during the handling of such an aqueous sludge of explosive substances.

The elimination of the explosive substances is designed to take place in two stages. During the first, anaerobic stage, the explosive substances are reduced in the presence of easily fermentable substances. During the second, aerobic stage, the resulting intermediary products are eliminated, which is fundamentally necessary for a rapid and complete degradation.

Subclaims 2 to 4 contain further developments of the process, which apply in particular to the degradation of TNT.

The microbial degradation of an explosive substance is described below with the help of the example of the degradation of trinitrotoluene (TNT).

Nitro-aromatic substances, and in particular polynitro substances, such as TNT, are attacked by means of hydration in the absence of O_2 and the presence of easily fermentable substances such as glucose or other carbon sources. All three nitro groups are reduced at a sufficiently low voltage of $<-100\text{mV}$, so that triaminotoluene (TAT) is formed. This (TAT) is easily attacked by oxidation due to its nucleophilic (reducing) characteristics, and thus subsequently accessible to the aerobic microbial attack.

1. Anaerobic treatment of TNT

A TNT solution of 0.3-0.5 mmol/l (this corresponds to the solubility in water) in a mineral medium is continually and completely reduced to TAT in the presence of glucose or other easily fermentable carbon sources in an anaerobic fixed bed.

Example of the Composition of the Mineral Medium (g/l)

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	7.1
KH_2PO_4	1.4
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	1.0
Iron(III) citrate	0.02
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0.1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.13
1ml of trace element solution according to Pfennig	

Carbon and energy source

Glucose, or in case of large-scale technical application, correspondingly inexpensive sugar or carbohydrate-containing waste materials.

Composition and colonization of the fixed bed

Mineral medium + glucose (as described above) is flowed ($0.14 \mu\text{l}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$) from top to bottom through one pack of the fixed bed (e.g. sintered glass packings, particle diameter 3-5 mm, pore size 60-300 μm , porosity approx. 60%, surface $74 \text{ m}^2/\text{l}$) and inoculated with an anaerobic culture developed out of river sediment or digested sludge. A vigorous fermentation of the glucose and colonization of the carrier material occurs about 4 days later.

Supplying the fixed bed with TNT

Starting with a low concentration (0.2 mmol/l), increasing concentrations of TNT (up to 0.5 mmol/l – corresponds to a saturated solution) are mixed into the culture medium and continually fed through the anaerobic fixed bed. The retention time in the reactor (approx 70-80 hrs) is selected in such a manner that all of the TNT present in the inflow medium is reduced.

2. Aerobic treatment of TAT

The aerobic reaction stage consists of a thoroughly aerated reactor. The reactor is designed in the form of a chemostat and stirred reactor, and exhibits, for example, a top-driven blade mixer. The TAT and fermented products containing reaction mixture coming from the fixed bed is fed directly into the aerobic reactor. In order to provide the biological conditions in the reactor with sufficient carbon and energy sources, glucose (or a corresponding carbohydrate source) is added to the reaction mixture before it enters the aerobic reactor. Glucose is added to such an extent that a concentration of about 5 mmol/l is achieved. Inoculation with activated sludge (or anaerobic cultured populations) is carried out in order to establish an aerobic micro flora. Since the medium acidifies (to pH-values around 5) due to the fermentation products formed in the anaerobic reactor, the influent into the bubble column is adjusted to a pH of approx. 7 by means of titration with NaOH.

Biological activities in the reactors

The biological conditions in the anaerobic reactor completely convert the TNT put into the system. At a concentration of about 0.5 mmol/l of TNT, the rate of conversion, under the conditions described, is about 200 mg of TNT/h \cdot l. All of the glucose present in the medium is fermented during this process. The reaction product of TNT, triaminotoluene, is almost completely eliminated in the aerobic reactor (residual concentration $<0.014 \text{ mmol/l}$; this concentration diminishes further as the reactor continues to operate).

At this point, it is worth emphasizing again, that the process according to the invention is suitable not only for TNT, but for all explosive substances, which exhibit a certain degree

of solubility in water, and which are at least largely degradable by a combination attack of anaerobic/reducing and aerobic/oxidating conditions. This also applies to the aliphatic nitramines, such as hexogens, for example.

Claims

1. Process for the disposal of explosive substances, in particular TNT, characterized by the fact that the explosive substances, in an aqueous solution, are degraded by microbiological means with the help of bacteria populations selected under certain conditions, and by the fact that the degradation is a two-stage process, in which case the explosive substances, in a first, anaerobic stage, are reduced in the presence of easily fermentable substances, and with the resulting intermediary products being either completely or almost completely eliminated in a second, aerobic stage.
2. Process according to Claim 1, characterized by the fact that the TNT is continually reduced in a fixed bed reactor to TAT (triaminotoluene), in a first, anaerobic stage, in a solution of 0.3-0.5 mmol/l, or in suspension (corresponds to 2 mmol/l) in an aqueous mineral medium in the presence of glucose and/or easily fermentable carbon sources.
3. Process according to Claim 2, characterized by the fact that the TAT coming out of the first anaerobic stage in conjunction with fermented products, is fed into a second, aerobic stage, and therein is completely or nearly completely eliminated in a thoroughly aerated reactor, with said reactor being designed in the form of a chemostat or stirred reactor.
4. Process according to Claim 3, characterized by the fact that glucose and/or other carbon sources are added to the acidified reaction mixture, consisting of TAT and fermented products and coming out of the anaerobic stage, prior to said mixture being fed into the aerobic stage, and by the fact that a concentration of about 5 mmol/l is achieved with respect to the glucose and the pH of the reaction mixture is adjusted to about 7 by means of titration with NaOH.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.